

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-192956

(43)Date of publication of application : 09.07.2003

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

B41J 2/01

B41M 5/00

(21)Application number : 2001-396126

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 27.12.2001

(72)Inventor : KATAOKA SHUICHI
KUBOTA KAZUhide
WATANABE KAZUAKI
TAKEMOTO KIYOHiko

(54) INK COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink composition excellent in light fastness, water resistance, quick-drying properties, gloss, and fixing properties without impairing discharge stability and storage stability.
SOLUTION: The ink composition at least contains pigment, a resin, a wetting agent and water. The resin is prepared by adjusting pH of an alkali-soluble resin having an acid value of 40 or less with an inorganic alkali. The alkali-soluble resin can be obtained by polymerizing an ethylenically unsaturated carboxylic acid monomer and another monomer copolymerizable therewith in the presence of an alcoholic hydroxy group-containing water-soluble polymeric compound or a copolymerizable surfactant.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

09.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-192956

(P2003-192956A)

(43) 公開日 平成15年7月9日 (2003.7.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数27 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2001-396126 (P2001-396126)

(22) 出願日 平成13年12月27日 (2001.12.27)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 片岡 修一

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72) 発明者 窪田 和英

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(74) 代理人 100072844

弁理士 萩原 亮一 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インク組成物

(57) 【要約】

【課題】吐出安定性、貯蔵安定性を損なうことなく、耐光性、耐水性、速乾性、光沢性、定着性に優れたインク組成物を提供すること。

【解決手段】少なくとも顔料と、樹脂と、湿潤剤と、水とを含有しているインク組成物において、該樹脂として、エチレン性不飽和カルボン酸単量体及びこれと共重合可能なその他の単量体を、アルコール性水酸基含有水溶性高分子化合物又は共重合性界面活性剤の存在下で重合して得られる酸価が40以下のアルカリ可溶性樹脂を無機アルカリでpH調整した樹脂を使用すること。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン性不飽和カルボン酸単量体及びこれと共重合可能なその他の単量体をアルコール性水酸基含有水溶性高分子化合物又は共重合性界面活性剤の存在下で重合して得られる酸価が40以下の共重合体を、無機塩基によってpHを調整した樹脂と、水と、着色剤と、湿潤剤とを含有することを特徴とするインク組成物。

【請求項2】 前記無機塩基が、アルカリ金属水酸化物又はアルカリ土類金属水酸化物である、請求項1に記載のインク組成物。

【請求項3】 前記アルコール性水酸基含有水溶性高分子化合物が、ビニルアルコール系重合体である、請求項1又は2に記載のインク組成物。

【請求項4】 前記エチレン性不飽和カルボン酸単量体が、アクリル酸又はメタクリル酸である、請求項1～3のいずれかに記載のインク組成物。

【請求項5】 前記エチレン性不飽和カルボン酸単量体と共重合可能なその他の単量体が、エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体である、請求項1～4のいずれかに記載のインク組成物。

【請求項6】 前記樹脂が、重量平均分子量が8,000～20,000で、ガラス転移温度が5～50℃である、請求項1～5のいずれかに記載のインク組成物。

【請求項7】 前記樹脂は、pHが8～11である、請求項1～6のいずれかに記載のインク組成物。

【請求項8】 前記樹脂は、pHが9～10である、請求項1～6のいずれかに記載のインク組成物。

【請求項9】 前記樹脂は、濁度が30mg/l以下であり、粒径が60nm以下である、請求項1～8のいずれかに記載のインク組成物。

【請求項10】 前記湿潤剤が、多価アルコール又は多価アルコールと糖との併用である、請求項1～9のいずれかに記載のインク組成物。

【請求項11】 浸透剤として、アセチレングリコール系界面活性剤、アセチレンアルコール系界面活性剤、グリコールエーテル類、1,2-アルカンジオール類、ポリシロキサン系界面活性剤からなる群から選ばれる少なくとも一つを含有する、請求項1～10に記載のインク組成物。

【請求項12】 20℃における表面張力が、20～45dyn/cmである、請求項1～11のいずれかに記載のインク組成物。

【請求項13】 前記着色剤が、顔料である、請求項1～12のいずれかに記載のインク組成物。

【請求項14】 前記顔料が、C. I. ピグメントイエロー74, 109, 110, 128および138からなる群から選ばれる1種又は2種以上である、請求項13に記載のインク組成物。

【請求項15】 前記顔料が、C. I. ピグメントレ

ッド122, 202及び209からなる群から選ばれる1種又は2種以上である、請求項13に記載のインク組成物。

【請求項16】 前記顔料が、C. I. ピグメントブルー15:3, 15:4, 60からなる群から選ばれる1種又は2種以上である、請求項13に記載のインク組成物。

【請求項17】 前記顔料が、C. I. ピグメントレッド17, 49:2, 112, 177, 178, 188, 255及び264からなる群から選ばれる1種又は2種以上である、請求項13に記載のインク組成物。

【請求項18】 前記顔料が、C. I. ピグメントバイオレット3, 19, 23, 32, 36及び38からなる群から選ばれる1種又は2種以上である、請求項13に記載のインク組成物。

【請求項19】 前記顔料が、C. I. ピグメントオレンジ36もしくは43からなる群から選ばれる1種又は2種以上である、請求項13に記載のインク組成物。

【請求項20】 前記顔料が、C. I. ピグメントグリーン7もしくは36からなる群から選ばれる1種又は2種以上である、請求項13に記載のインク組成物。

【請求項21】 前記顔料が、カーボンブラックからなる群から選ばれる1種又は2種以上である、請求項13に記載のインク組成物。

【請求項22】 インクジェット記録用インク組成物である、請求項1～21のいずれかに記載のインク組成物。

【請求項23】 インクジェット記録用インク組成物が、シアンインク組成物、マゼンタインク組成物、イエローインク組成物、オレンジインク組成物、グリーンインク組成物又はブラックインク組成物である、請求項22のいずれかに記載のインク組成物。

【請求項24】 インクジェット記録用インク組成物が、シアンインク組成物、マゼンタインク組成物、イエローインク組成物、レッドインク組成物、バイオレットインク組成物又はブラックインク組成物である、請求項22のいずれかに記載のインク組成物。

【請求項25】 請求項1～24のいずれかに記載のインク組成物を用いてインクジェット記録方式により記録を行なうことを特徴とする記録方法。

【請求項26】 請求項1～24のいずれかに記載のインク組成物を収容していることを特徴とするインクカートリッジ。

【請求項27】 請求項1～24のいずれかに記載のインク組成物を用いて記録されたことを特徴とする記録物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、吐出安定性、貯蔵安定性を損なうことなく、耐光性、耐水性に優れ、更

に、光沢性、定着性にも優れたインクジェット記録に適したインク組成物、並びに該インク組成物を使用したインクジェット記録方法、該記録方法により記録された記録物および該インク組成物を収容したインクカートリッジに関する。

【0002】

【従来の技術】インク組成物は、水を主成分とし、これに着色成分及びグリセリンなどの湿潤剤を含有したものが一般的である。また、記録媒体としては、インク組成物のある程度吸収し着色剤を浸透させることができるもの、例えば、紙などが挙げられる。インク組成物を用いて記録を行なう記録方法としては、近年インクジェット記録方法が注目されている。インクジェット記録方法は、インク組成物の小滴を微細なノズルから飛翔させ、記録媒体に付着させて記録を行なう記録方法である。

【0003】従来、インクジェット記録方法に用いられるインクジェット記録用インク組成物には、着色剤に水溶性染料が使用されることが多く、そのため記録物の耐光性、耐水性が劣るという欠点を有していた。一方、記録物の耐光性、耐水性を改善するために着色剤として顔料を使用することが検討されてきているが、着色剤として顔料を使用する場合には記録媒体への定着性が十分でないという問題が生じている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点等に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、耐光性、耐水性に優れたインクジェット記録用インク組成物において、吐出安定性、貯蔵安定性を損なうことなく、光沢性、定着性に優れたインクジェット記録用インク組成物を提供することであり、また、該インクジェット記録用インク組成物を使用した記録方法、該記録方法により記録された記録物及び該インクジェット記録用インク組成物を収容したインクカートリッジを提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】1. 本発明のインク組成物は、エチレン性不飽和カルボン酸単量体及びこれと共重合可能なその他の単量体をアルコール性水酸基含有水溶性高分子化合物又は共重合性界面活性剤の存在下で重合して得られる酸価が40以下の共重合体を、無機塩基によってpHを調整した樹脂と、水と、着色剤と、湿潤剤とを含有することを特徴とするものであり、そのことにより上記の目的を達成するものである（請求項1）。

【0006】2. また、本発明のインク組成物は、前記無機塩基が、アルカリ金属水酸化物又はアルカリ土類金属水酸化物であることを特徴とする（請求項2）

【0007】3. また、本発明のインク組成物は、前記アルコール性水酸基含有水溶性高分子化合物が、ビニルアルコール系重合体であることを特徴とする（請求項3）。

【0008】4. また、本発明のインク組成物は、前記エチレン性不飽和カルボン酸単量体が、アクリル酸又はメタクリル酸であることを特徴とする（請求項4）。

【0009】5. また、本発明のインク組成物は、前記エチレン性不飽和カルボン酸単量体と共重合可能なその他の単量体が、エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体であることを特徴とする（請求項5）。

【0010】6. また、本発明のインク組成物は、前記樹脂が、重量平均分子量が8,000~20,000で、ガラス転移温度が5~50℃であることを特徴とする（請求項6）。

【0011】7. また、本発明のインク組成物は、前記樹脂は、pHが8~11であることを特徴とし（請求項7）、また、本発明のインク組成物は、前記樹脂は、より好ましくは、pHが9~10であることを特徴とする（請求項8）。

【0012】8. また、本発明のインク組成物は、前記樹脂は、濁度が30mg/l以下であり、粒径が60nm以下であることを特徴とする（請求項9）。

【0013】9. また、本発明のインク組成物は、前記湿潤剤が、多価アルコール又は多価アルコールと糖との併用であることを特徴とする（請求項10）。

【0014】10. また、本発明のインク組成物は、浸透剤として、アセチレングリコール系界面活性剤、アセチレンアルコール系界面活性剤、グリコールエーテル類、1,2-アルカンジオール類、ポリシロキサン系界面活性剤からなる群から選ばれる少なくとも一つを含有することを特徴とする（請求項11）。

【0015】11. また、本発明のインク組成物は、20℃における表面張力が、20~45dyn/cmであることを特徴とする（請求項12）。

【0016】12. また、本発明のインク組成物は、前記着色剤が、顔料であることを特徴とする（請求項13）。

【0017】13. また、本発明のインク組成物は、前記顔料が、C. I. ピグメントイエロー74, 109, 110, 128および138からなる群から選ばれる1種又は2種以上であることを特徴とする（請求項14）。

【0018】14. また、本発明のインク組成物は、前記顔料が、C. I. ピグメントレッド122, 202及び209からなる群から選ばれる1種又は2種以上であることを特徴とする（請求項15）。

【0019】15. また、本発明のインク組成物は、前記顔料が、C. I. ピグメントブルー15:3, 15:4, 60からなる群から選ばれる1種又は2種以上であることを特徴とする（請求項16）。

【0020】16. また、本発明のインク組成物は、前記顔料が、C. I. ピグメントレッド17, 49:2, 112, 177, 178, 188, 255及び264か

らなる群から選ばれる1種又は2種以上であることを特徴とする(請求項17)。

【0021】17. また、本発明のインク組成物は、前記顔料が、C. 1. ピグメントバイオレット3、19、23、32、36及び38からなる群から選ばれる1種又は2種以上であることを特徴とする(請求項18)。

【0022】18. また、本発明のインク組成物は、前記顔料が、C. 1. ピグメントオレンジ36もしくは43からなる群から選ばれる1種又は2種以上であることを特徴とする(請求項19)。

【0023】19. また、本発明のインク組成物は、前記顔料が、C. 1. ピグメントグリーン7もしくは36からなる群から選ばれる1種又は2種以上であることを特徴とする(請求項20)。

【0024】20. また、本発明のインク組成物は、前記顔料が、カーボンブラックからなる群から選ばれる1種又は2種以上であることを特徴とする(請求項21)。

【0025】21. また、本発明のインク組成物は、インクジェット記録用であることを特徴とする(請求項22)。

【0026】22. また、本発明のインク組成物は、インクジェット記録用インク組成物が、シアンインク組成物、マゼンタインク組成物、イエローインク組成物、オレンジインク組成物、グリーンインク組成物又はブラックインク組成物であることを特徴とする(請求項23)。

【0027】23. また、本発明のインク組成物は、シアンインク組成物、マゼンタインク組成物、イエローインク組成物、レッドインク組成物、バイオレットインク組成物又はブラックインク組成物であることを特徴とする(請求項24)。

【0028】24. 本発明の記録方法は、上記のいずれかに記載のインク組成物を用いてインクジェット記録方式により記録を行なうことを特徴とする(請求項25)。

【0029】25. 本発明のインクカートリッジは、上記のいずれかに記載のインク組成物を収容していることを特徴とする(請求項26)。

【0030】26. 本発明の記録物は、上記のいずれかに記載のインク組成物を用いて記録されたことを特徴とする(請求項27)。

【0031】

【発明の実施の形態】以下において、本発明のインク組成物について詳細に説明する。本発明において、「インク組成物」とは、モノクロ記録用としては、ブラックインク組成物を意味し、カラー印刷用としては、カラーインク組成物、具体的にはシアンインク組成物、マゼンタインク組成物、およびイエローインク組成物、更に場合によってはブラックインク組成物を意味するものとす

る。

【0032】本発明のインク組成物に含有される樹脂は、水性媒体中で、エチレン性不飽和カルボン酸単量体及びこれらと共重合可能なその他の単量体を、アルコール性水酸基含有水溶性高分子化合物又は共重合性界面活性剤の存在下で重合(好ましくは乳化重合)して得られる酸価が40以下の共重合体(以下、「アルカリ可溶性共重合体」という)を、無機塩基によってpH調整される。このようにして得られた前記樹脂のpHは、8~11であることが好ましく、より好ましくは、pHが9~10である

【0033】アルカリ可溶性共重合体を生成するために使用されるエチレン性不飽和カルボン酸単量体は、特に限定されず、例えば、アクリル酸、メタクリル酸等のエチレン性不飽和モノカルボン酸単量体；イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、フテントリカルボン酸等のエチレン性不飽和多価カルボン酸単量体；フマル酸モノブチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノ-2-ヒドロキシプロピル等のエチレン性不飽和多価カルボン酸の部分エステル単量体；無水マレイン酸、無水シストラコン酸等の多価カルボン酸無水物等を挙げることができる。これらの単量体は、1種もしくは2種以上で使用する。これらの中では、アクリル酸、メタクリル酸等のエチレン性不飽和モノカルボン酸単量体が好ましく、メタクリル酸が特に好ましい。

【0034】エチレン性不飽和カルボン酸単量体の使用量は、アルカリ可溶性共重合体の酸価が40以下、好ましくは10~40、より好ましくは30~40になるように算出される量である。該共重合体の酸価が5未満では、該共重合体がアルカリに溶けず、逆に40を超えると、インク組成物の長期保存時の粘度変化が大きく、記録した画像の定着性が劣る。

【0035】アルカリ可溶性共重合体を生成するために使用されるエチレン性不飽和カルボン酸単量体と共重合可能なその他の単量体は、特に限定されず、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレンなどの芳香族ビニル単量体；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸n-アミル、(メタ)アクリル酸イソアミル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸グリシジル等の(メタ)アクリル酸エステル単量体；(メタ)アクリロニトリル等のシアノ基含有エチレン性不飽和単量体；アリルグリシジルーエーテル等のエチレン性不飽和グリシジルーエーテル単量体；(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド等のエチレン性不飽和アミド単量体；1,3-ブタジエン、イ

ソブレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン等の共役ジエン単量体；酢酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル単量体などが挙げられる。これらの単量体は、1種もしくは2種以上で使用する事ができる。これらの中でも、画像の耐光性および光沢性に優れる点で、エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体が好ましく、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル等の(メタ)アクリル酸エステル単量体がより好ましい。

【0036】アルカリ可溶性共重合体を生成する際に使用するアルコール性水酸基含有水溶性高分子化合物は、水溶性高分子化合物のうち、分子量1,000当たりアルコール性水酸基を5~25個含有しているものであり、例えば、ポリビニルアルコールやその各種変性物等のビニルアルコール系重合体；酢酸ビニルとアクリル酸、メタクリル酸又は無水マレイン酸との共重合体の酸化物；アルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、アルキルヒドロキシアルキルセルロース等のセルロース誘導体；アルキル澱粉、カルボキシメチル澱粉、等の澱粉誘導体；アラビアゴム、トラガントゴム；ポリアルキレングリコール等を挙げることができる。これらの中でも、工業的に品質が安定したものが入手しやすい点から、ポリビニルアルコールが好ましい。これらのアルコール性水酸基含有水溶性高分子化合物は、1種もしくは2種以上で使用する事ができる。アルコール性水酸基含有水溶性高分子化合物の重量平均分子量は、特に限定されないが、通常1,000~500,000、好ましくは2,000~300,000である。分子量が1,000より小さいと、分散安定性が低くなることがあり、逆に500,000より大きいと、この高分子化合物の存在下で重合するときの粘度が高くなり、重合が困難になることがある。その使用量は、アルカリ可溶性共重合体生成の際の全単量体100重量部に対して、0.05~20部、好ましくは1~10重量部である。

【0037】アルカリ可溶性共重合体は、上記単量体の混合物を、好ましくは、水性媒体中でアルコール性水酸基含有水溶性高分子化合物の存在下で重合することによって得ることができる。その際、アルコール性水酸基含有水溶性高分子化合物及び単量体の混合物は、重合開始前に反応器に一括して全量を添加するか、又は重合開始前には一部分を装填し、重合開始後に残りの部分を分割的に少しずつ添加するか、あるいは残りの部分を連続的に添加することができる。分割添加あるいは連続添加する場合、添加量は均等にあるいは、一定にすることもでき、重合の進行段階に応じて変えることもできる。

【0038】アルコール性水酸基含有水溶性高分子化合物と単量体の混合物とは、それぞれ別々に添加しても、アルコール性水酸基含有水溶性高分子化合物、単量体の混合物及び水を混合して得られる単量体分散化物の形態で添加してもかまわない。アルコール性水酸基含有水溶

性高分子化合物と単量体とを別々に添加する場合は、両者の添加をほぼ同時に開始するのが望ましい。単量体の混合物のみが先に多量に添加されると凝集物が発生しやすく、逆に、アルコール性水酸基含有水溶性高分子化合物のみが先に多量に添加されると重合系が増粘したり、又は凝集物が発生しやすくなるなどの問題が起きやすい。両者の添加終了は、必ずしも同時である必要はないが、ほぼ同時であることが望ましい。

【0039】アルコール性水酸基含有水溶性高分子化合物と単量体の混合物の添加方法のうち、アルコール性水酸基含有水溶性高分子化合物を単量体の混合物及び水と混合して分散化して、重合開始後に反応器に添加する方法が、アルカリ可溶性共重合体の高分子鎖におけるエチレン性不飽和単量体の連鎖分布が均一になるので好ましい。

【0040】また、アルカリ可溶性共重合体は、共重合性界面活性剤の存在下に、エチレン性不飽和カルボン酸単量体及びこれらと共重合可能なその他の単量体を重合(好ましくは乳化重合)して製造することができる。

【0041】前記共重合性界面活性剤は、分子中に1個以上の重合可能なビニル基を有する界面活性剤であり、例えば、プロペニル-2-エチルヘキシルスルホコハク酸エステルナトリウム、(メタ)アクリル酸ポリオキシエチレン硫酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルプロペニルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩、(メタ)アクリル酸ポリオキシエチレンエステル燐酸エステル等のアニオン性重合性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルベンゼンエーテル(メタ)アクリル酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル(メタ)アクリル酸エステル等のアニオン性重合性界面活性剤を挙げることができる。これらの中では、単量体の乳化分散性能および単量体との共重合性のバランスが優れている点で、ポリオキシエチレンアルキルプロペニルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩が好ましい。これらの共重合性界面活性剤は、1種もしくは2種以上で使用する事ができる。その使用量は、アルカリ可溶性共重合体生成の際の全単量体100重量部に対して、0.01~5重量部、好ましくは0.05~5.0重量部である。さらに好ましくは、0.1~3.0重量%である。0.01重量部未満では、乳化安定性が低くなるので、重合時に多量の凝集物が発生することがある。逆に、5重量部を超えると、インク組成物が泡立ちやすくなるという問題がある。なお、アルカリ可溶性共重合体の重合においては、非重合性界面活性剤を併用しないことが好ましいが、非重合性界面活性剤を併用する場合は、非重合性界面活性剤の量は、アルカリ可溶性共重合体の重合に使用する全単量体の100重量部に対して、通常、0.05重量部未満である。非重合性界面活性剤の量が多くなると画像の耐水性が劣る傾向がある。

【0042】アルカリ可溶性共重合体の製造に用いるこ

とのできる重合開始剤は、特に限定されない。具体例としては、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過リン酸カリウム、過酸化水素等の無機過酸化物；ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、イソブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソ酪酸メチル等のアゾ化合物等を挙げることができる。これらの重合開始剤は、それぞれ単独で、あるいは2種類以上を組み合わせ使用することができる。なかでも、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩が好ましい。

【0043】重合開始剤の使用量は、その種類によって異なるが、重合体の水分散液の製造で使用する全単量混合物100重量部に対して、好ましくは0.5～5重量部、より好ましくは0.8～4重量部である。

【0044】また、これらの重合開始剤は還元剤との組み合わせで、レドックス系重合開始剤として使用することもできる。レドックス系重合開始剤の還元剤は特に限定されず、その具体例としては、硫酸第一鉄、ナフテン酸第一銅等の還元状態にある金属イオンを含有する化合物；メタンスルホン酸ナトリウム等のスルホン酸化合物；ジメチルアニリン等のアミン化合物；などが挙げられる。これらの還元剤は単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。還元剤の使用量は、還元剤によって異なるが、重合開始剤1重量部に対して0.03～1.0重量部であることが好ましい。

【0045】アルカリ可溶性共重合体の重量平均分子量を調節するためには、必要に応じて連鎖移動剤を重合時に使用することができる。連鎖移動剤としては、*t*-ブチルメルカプタン、*n*-ブチルメルカプタンなどのメルカプタン類； α -メチルスチレンダイマー；ジメチルキサンチゲンジルスフィド、ジイソプロピルキサンチゲンジルスフィドなどのスフィド類；2-メチル-3-ブチニトリル、3-ペンテンニトリルなどのニトリル化合物；チオグリコール酸メチル、チオグリコール酸プロピル、チオグリコール酸オクチルなどのチオグリコール酸エステル； β -メルカプトプロピオン酸メチル、 β -メルカプトプロピオン酸オクチルなどの β -メルカプトプロピオン酸エステル；等があり、これらは単独又は二種以上で使用できる。これら連鎖移動剤のうちチオグリコール酸エステルが好ましく、チオグリコール酸オクチルがより好ましい。

【0046】連鎖移動剤を使用する場合、その添加量は、アルカリ可溶性共重合体の製造に使用する単量体100重量部に対して、通常、0.1～5重量部、好ましくは0.5～4重量部である。連鎖移動剤の使用量が、

少なすぎると、中和後の粘度が高くなり取扱いが困難になることがあり、また、多すぎると、得られる重合体の分子量が著しく低下し、本発明における重量平均分子量の範囲を外れることがある。連鎖移動剤の添加方法は、特に限定されず、全量を一括して添加しても、少量ずつ断続的に又は連続的に重合系に添加してもよい。

【0047】アルカリ可溶性共重合体を製造する時の重合温度は、通常、0～100℃、好ましくは30～90℃である。重合転化率は、通常90重量%以上、好ましくは95重量%以上である。

【0048】アルカリ可溶性共重合体としては、上記のものの中では、アルコール性水酸基含有水溶性高分子化合物の存在下で重合して得られるものが、インク組成物を長期貯蔵した際に、粘度変化しにくく好ましい。

【0049】アルカリ可溶性共重合体の中和物における中和度（エチレン性不飽和カルボン酸単量体のモル当量に対する無機塩基のモル当量）は、特に限定されないが、その中和度は通常70%以上、好ましくは95%以上である。

【0050】アルカリ可溶性共重合体を中和するために使用する塩基性物質としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物；水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムなどのアルカリ土類金属の水酸化物；アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、イソプロピルアミン、ジメチルアミン、*N*, *N*-ジメチルエタノールアミン、ジイソプロピルアミン、トリメチルアミン、トリエタノールアミン等のアミンなどが挙げられる。これらのうちでは、水酸化ナトリウムが好適である。塩基性物質の使用量は、アルカリ可溶性共重合体の中和度を、通常70%以上にする量である。

【0051】上記のように、アルカリで、好ましくは無機アルカリで中和されているアルカリ可溶性共重合体（以下、単に「樹脂」という）の重量平均分子量は、8,000～20,000、好ましくは、9,000～10,000である。重量平均分子量が、8,000以下のものを使用した場合には、インク組成物の定着性の点で好ましくなく、20,000を超えるものを使用した場合には、インク組成物の粘度が高くなり、吐出安定性、貯蔵安定性の点で好ましくない。また、樹脂は、ガラス転移温度が、5～50℃であることが好ましく、より好ましくは、20～40℃である。ガラス転移温度がこの範囲にあると、耐折り曲げ性及び耐ブロッキング性にも優れた画像が得られる。なお、本発明で使用する樹脂のガラス転移温度が多少高くなっても、本発明のインク組成物の成膜温度は、一般に低いまま維持される。

【0052】本発明のインク組成物において、樹脂は、水溶液の状態で使用される。その場合の固形分濃度は、1～40重量%が好ましく、より好ましくは、20～30重量%である。その水溶液は、後述する水溶性有機溶媒を含有していてもよい。樹脂は、水溶液の状態でpH

が8~11を示すものが好ましく、より好ましくは、pHが9~10を示すものである。pHが8未満では吐出安定性に、11を超えると分散安定性に問題が生じることがある。また、樹脂は、濁度が30mg/l以下であり、粒径が60nm以下であることが望ましい。濁度が30mg/lを超えると吐出安定性に問題が生じることがある。また、粒径が60nmを超えると分散安定性に問題が生じることがある。また、本発明の樹脂は、水溶性樹脂、樹脂エマルジョン又はポリマー微粒子のいずれの形態でもインクに添加することができる。

【0053】樹脂の含有量は、インク組成物中に、0.01~3重量%、好ましくは、0.1~1重量%であり、より好ましく、0.1~0.5重量%である。0.01重量%未満では十分な定着性が得られない場合があるという問題があり、3重量%を超えるとインク組成物の粘度がインクヘッドに最適な粘度を超えたり、吐出安定性、貯蔵安定性が劣化するという問題がある。

【0054】本発明のインク組成物に含有される着色剤は、特に限定されるものではなく、染料又は顔料のいずれでもよいが、画像の濃度、耐光性、耐水性の点で顔料が好ましい。

【0055】本発明のインク組成物に含有される顔料としては、無機顔料、有機顔料を使用することができる。無機顔料としては、酸化チタン、酸化鉄等の金属酸化物、ファーンズブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック等が挙げられる。また、有機顔料としては、キナクリドン系顔料、キナクリドンキノ系顔料、ジオキサジン系顔料、フタロシアニン系顔料、アントラピリミジン系顔料、アンサンスロン系顔料、インダンスロン系顔料、フラバンスロン系顔料、ペリレン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、ペリノン系顔料、キノフタロン系顔料、アントラキノ系顔料、チオインジゴ系顔料、ベンツイミダゾロン系顔料、イソインドリノン系顔料、アゾメチン系顔料またはアゾ系顔料、アニリンブラックなどが挙げられる。また、カーボンブラックは、中性、酸性、塩基性カーボンのいずれであってもよい。本発明によるインク組成物に用いられる顔料の具体例としては下記のもの挙げられる。

【0056】シアンインク組成物に使用される顔料としては、C. I. ピグメントブルー1、2、3、15：3、15：4、15：34、16、22、60等；C. I. パットブルー4、60等が挙げられ、好ましくは、C. I. ピグメントブルー15：3、15：4、および60からなる群から選択される1種または2種以上の混合物である。また、これらの顔料はシアンインク組成物に対して0.5~10重量%程度、好ましくは1~5重量%程度含有してなる。

【0057】マゼンタインク組成物に使用される顔料としては、C. I. ピグメントレッド5、7、12、48

(Ca)、48(Mn)、57(Ca)、57：1、112、122、123、168、184、202等が挙げられ、好ましくはC. I. ピグメントレッド122、202、および209からなる群から選択される1種または2種以上の混合物である。また、これらの顔料はマゼンタインク組成物に対して0.5~10重量%程度、好ましくは1~5重量%程度含有してなる。

【0058】レッドインク組成物に使用される顔料としては、C. I. ピグメントレッド17、49：2、112、177、178、188、255及び264からなる群から選ばれる1種又は2種以上の混合物である。また、これらの顔料はレッドインク組成物に対して0.5~10重量%程度、好ましくは1~5重量%程度含有してなる。

【0059】バイオレットインク組成物に使用される顔料としては、C. I. ピグメントブルー60並びにC. I. ピグメントバイオレット3、19、23、32、36及び38からなる群から選ばれる1種又は2種以上の混合物である。また、これらの顔料はレッドインク組成物に対して0.5~10重量%程度、好ましくは1~5重量%程度含有してなる。

【0060】イエローインク組成物に使用される顔料としては、C. I. ピグメントイエロー1、2、3、12、13、14C、16、17、73、74、75、83、93、95、97、98、119、110、114、128、129、138、150、151、154、155、180、185、等が挙げられ、好ましくはC. I. ピグメントイエロー74、109、110、128、および138からなる群から選択される1種または2種以上の混合物である。また、これらの顔料はイエローインク組成物に対して0.5~10重量%程度、好ましくは1~5重量%程度含有してなる。

【0061】オレンジインク組成物に使用される顔料としては、C. I. ピグメントオレンジ36もしくは43またはこれらの混合物である。また、これらの顔料はオレンジインク組成物に対して0.5~10重量%程度、好ましくは1~5重量%程度含有してなる。

【0062】グリーンインク組成物に使用される顔料としては、C. I. ピグメントグリーン7もしくは36またはこれらの混合物である。また、これらの顔料はグリーンインク組成物に対して0.5~10重量%程度、好ましくは1~5重量%程度含有してなる。

【0063】ブラックインク組成物に使用される顔料としては、三菱化学製のNo. 2300、900、MCF88、No. 33、No. 40、No. 45、No. 52、MA7、MA8、MA100、No. 2200B等；コロンビア社製のラヴェン5750、5250、5000、3500、1255、700等；キャボット社製のリガール400R、330R、660R、モグルL、モナーチ700、800、880、900、1000、1

100、1300、1400等；デグッサ社製の カラーブラックFW1、FW2、FW2V、FW18、FW200、S150、S160、S170、プリテックス35、U、V、140U、スペシャルブラック6、5、4A、4等；が挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物として用いてよい。また、これらの顔料はブラックインク組成物に対して0.5～10重量%程度、好ましくは1～5重量%程度含有してなる。

【0064】顔料の最大粒子径は1、000nm以下であることが好ましく、より好ましくは500nm以下である。また、その顔料の平均粒子径は300nm以下であることが好ましく、より好ましくは250nm以下である。本発明の好ましい態様によれば、顔料はその最大粒子径が1、000nm以下で、かつ平均粒子径が300nm以下であるものが好ましい。

【0065】顔料は、高分子分散剤又は高分子分散剤と他の分散剤とによって、水性媒体（水、又は水と水溶性有機溶媒との混合物）に分散された状態（顔料分散体）で用いられる。

【0066】高分子分散剤の好ましい例としては、天然高分子が挙げられ、その具体例としては、にかわ、ゼラチン、ガゼイン、アルブミンなどのタンパク質類；アラビアゴム、トラガントゴムなどの天然ゴム類；サポニンなどのグルコシド類；アルギン酸およびアルギン酸プロピレングリコールエステル、アルギン酸トリエタノールアミン、アルギン酸アンモニウムなどのアルギン酸誘導体；メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシセルロースなどのセルロース誘導体などが挙げられる。

【0067】また、高分子分散剤の好ましい例としては、合成高分子が挙げられ、その具体例としては、ポリビニルアルコール類；ポリビニルピロリドン類；ポリアクリル酸、アクリル酸-アクリルニトリル共重合体、アクリル酸カリウム-アクリルニトリル共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体などのアクリル系樹脂；スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン- α -メチルスチレン-アクリル酸共重合体、スチレン- α -メチルスチレン-アクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体などのスチレン-アクリル樹脂；スチレン-マレイン酸共重合体；チレン-無水マレイン酸共重合体；ビニルナフタレン-アクリル酸共重合体；ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体；酢酸ビニル-エチレン共重合体、酢酸ビニル-脂肪酸ビニルエチレン共重合体、酢酸ビニル-マレイン酸エステル共重合体、酢酸ビニル-クロトン酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体などの酢酸ビニル系共重合体、あるいは、これらの塩等が挙げられる。これらの中で、特に疎水性基を持つ単量体と親

水性基を持つ単量体との共重合体、および疎水性基と親水性基を分子構造中に併せ持った単量体からなる重合体が好ましい。上記の塩としては、ジエチルアミン、アンモニウム、エチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、モルホリン等との塩が挙げられる。これらの共重合体は、重量平均分子量が、3,000～30,000であるのが好ましく、より好ましくは、5,000～15,000である。

【0068】顔料分散体の調製の際に、併用されることのできる他の分散剤としては、通常の水溶性であるイオン性、またはノニオン性界面活性剤が挙げられる。例えば、アニオン界面活性剤としては、高級脂肪酸塩、高級アルキルジカルボン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、高級アルキルスルホン酸塩、高級脂肪酸とアミノ酸の縮合物、スルホ琥珀酸エステル塩、ナフテン酸塩、液体脂肪油硫酸エステル塩類、アルキルアリルスルホン酸塩類等が挙げられる。カチオン界面活性剤としては、脂肪族アミン塩、第4アンモニウム塩、スルホニウム塩、ホスフォニウム塩等が挙げられ、両性界面活性剤としてはポリアクリルアミド等が挙げられる。ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシ化合物の脂肪酸エステル、ポリエチレンオキサイド縮合物等が挙げられる。

【0069】これらの分散剤は、1種、もしくは2種以上使用することができる。また、これらの分散剤の添加量は、顔料1に対して0.06～3重量%の範囲が好ましく、より好ましくは、0.125～3重量%の範囲である。

【0070】本発明において使用される顔料分散体は、例えば、顔料、高分子分散剤又は高分子分散剤と他の分散剤、水性媒体を、例えば、ビーズミル、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテータ、ヘンシェルミキサー、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、またはパールミル等で攪拌・混合することにより調製することができる。

【0071】本発明のインク組成物に含有される湿潤剤としては、多価アルコール、糖、三級アミンから選ばれる少なくとも一種を使用することができる。多価アルコール又は多価アルコールと糖との併用が好ましい。多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ペンタメチレングリコール、トリメチレングリコール、2-ブテン-1、4-ジオール、2-エチル-1、3-ヘキサジオール、2-メチル-2、4-ペンタジオール、グリセリン、ジプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、トリエチレングリコールが挙げられる。本発明にあつては、上記の中でも沸点が200℃以上であるものがより好ましい。これら湿潤剤の含有量は好ましくは10

～40重量%程度であり、より好ましくは10～20重量%である。

【0072】糖の具体例としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖類（三糖類および四糖類を含む）および多糖類が挙げられ、好ましくはグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトール、（ソルビット）、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロースなどが挙げられる。多糖類の具体例としては、マルトトリオース、イソマルトトリオース、パノース、マルトテトラオース、マルトペンタオースなどが挙げられる。また、これらの糖類の誘導体としては、前記した糖類の還元糖（例えば、糖アルコール（一般式 $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ （ここで、 $n=2\sim5$ の整数を表す）で表される）、酸化糖（例えば、アルドン酸、ウロン酸など）、アミノ酸、チオ糖などが挙げられる。特に糖アルコールが好ましく、具体例としては、マルチトール、ソルビット、パニトールなどが挙げられる。また、市販品としては、HS-300、500（登録商標 林原商事）等入手することができる。これら糖類の添加量は、0.1～40重量%程度が好ましく、より好ましくは1～30重量%程度である。また、グリセリン等の多価アルコールと糖を併用することが特に好ましい。

【0073】三級アミンの具体例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、トリイソプロペノールアミン、ブチルジエタノールアミン、1-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、2-ピロリドン等が挙げられる。これらは単独または2種以上の混合物として使用されてよい。これら三級アミンのインク組成物への添加量は、0.1～10重量%程度が好ましく、より好ましくは、0.5～5重量%である。

【0074】これらの湿潤剤の使用は、本発明のインク組成物に保水と湿潤性をもたらす。この結果、インク組

成物を長期間保管しても顔料の凝集や粘度の上昇がなく、優れた貯蔵安定性を実現できる。さらに、開放状態（室温で空気に触れている状態）で放置しても流動性と再分散性を長時間維持するインク組成物が実現できる。さらに、印刷中もしくは印刷中断後の再起動時にノズルの目詰まりが生じることもなく、高い吐出安定性、貯蔵安定性が得られる。

【0075】本発明のインク組成物は、水性溶媒として水と水溶性有機溶媒からなるものを用いるのが好ましい。水は、イオン交換水、限外濾過水、逆浸透水、蒸留水等の純水、または超純水を用いることができる。また、紫外線照射、または過酸化水素添加などにより滅菌した水を用いることにより、インク組成物を長期保存する場合にカビやバクテリアの発生を防止することができるので好適である。

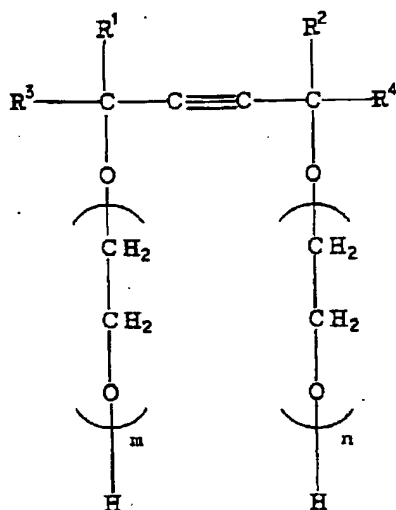
【0076】また、水溶性有機溶媒は、好ましくは低沸点有機溶剤であり、その例としては、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、*i*-s-o-プロピルアルコール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、*i*-s-o-ブタノール、*n*-ペンタノールなどがあげられる。特に一価アルコールが好ましい。低沸点有機溶剤は、インクの乾燥時間を短くする効果がある。低沸点有機溶剤の添加量はインク組成物に対して1～10重量%程度の範囲が好ましく、より好ましくは1～5重量%程度の範囲である。

【0077】また、本発明のインク組成物は、浸透剤を含有することができる。浸透剤としては、アセチレングリコール系界面活性剤、アセチレンアルコール系界面活性剤、グリコールエーテル類、1,2-アルカンジオール類、ポリシロキサン系界面活性剤が挙げられ、それらは、勿論併用することも可能である。

【0078】アセチレングリコール系界面活性剤としては、下記の式1で表される化合物が挙げられる。

【0079】

【化1】



(1)

【上記式中、 $0 \leq m+n \leq 50$ 、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立してアルキル基を表す。】

【0080】具体的には、例えば、2，4，7，9-テトラメチル-5-デシン-4，7-ジオール、3，6-ジメチル-4-オクチン-3，6-ジオールなどのアセチレングリコール系界面活性剤、例えば、Air Products and Chemicals Inc. 製サーフィノール104（前記式1において、 $m+n=10$ ）、82，465，485あるいはTG（前記式1において、 $m=n=0$ ）等を用いることができる。特に、サーフィノール104やTGを用いると良好な記録品質を得ることができる。また、アセチレンアルコール系界面活性剤としては、具体的には、例えば、3，5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、2，4-ジメチル-5-ヘキシン-3-オール等を挙げることができる。市販品としては、Air Products and Chemicals Inc. 製サーフィノール61等がある。アセチレングリコール系界面活性剤、アセチレンアルコール系界面活性剤の含有量は、インク組成物中に、好ましくは、0.05～5重量%であり、より好ましく、0.1～2重量%である。0.05重量%未満では十分な浸透性が得られなかったりするという問題があり、5重量%を超えるとインク組成物中で完全に溶解しないために吐出安定性、貯蔵安定性が劣化するという問題がある。

【0081】グリコールエーテル類としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエー

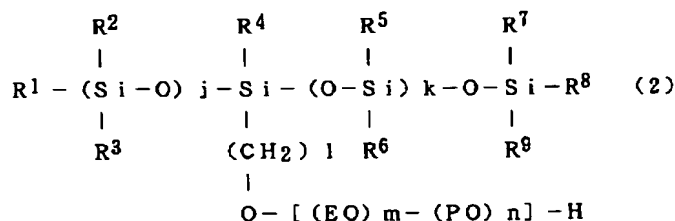
テル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等のような多価アルコールの低級アルキルエーテルを挙げることができる。特に、トリエチレングリコールモノブチルエーテルを用いると良好な記録品質を得ることができる。グリコールエーテル類の含有量は、インク組成物中に、好ましくは、0.5～20重量%であり、より好ましく、1～10重量%である。0.5重量%未満では十分な浸透性が得られなかったりするという問題があり、20重量%を超えるとインク組成物の粘度が著しく高くなったり、インク組成物の安定性が低下するという問題がある。

【0082】1，2-アルカンジオール類としては、好ましくは1，2- C_{1-8} アルキルジオールであり、より好ましくは1，2- C_{1-6} アルキルジオールであり、最も好ましくは1，2-ヘキサジオールである。1，2-アルキルジオール類の含有量は、インク組成物中に、好ましくは、1～15重量%であり、より好ましく、2～10重量%である。

【0083】ポリシロキサン系界面活性剤としては、下記の式(2)で表される化合物が挙げられる。

【0084】

【化2】



【0085】（上記式中、 $R^1 \sim R^9$ は、独立して、C1-6アルキル基を表し、 j 及び k は独立して1以上の整数を表し、EOはエチレンオキシ基を表し、POはプロピレンオキシ基を表し、 m 及び n は0以上の整数を表すが、 $m+n$ は1以上の整数を表し、EO及びPOは、[]ないにおいてその順序は問わず、ランダムであってもブロックであってもよい）

【0086】式（2）で表される化合物において、 $j+k$ が2～10であることが好ましく、2～6であるものが特に好ましい。式（2）で表される化合物の添加量は、適宜に選定されてよいが、好ましくは、0.05～5重量%程度であり、より好ましくは、0.1～3.0重量%程度である。式（2）で表される化合物は市販されており、それを利用することが可能である。例えば、ビックケミー・ジャパン株式会社より、ポリシロキサン系界面活性剤のBYK-347、BYK-348等が利用可能である。

【0087】本発明のインク組成物において、上記のような浸透剤を使用することにより、記録媒体へのインク組成物の浸透を速め、インク組成物の乾きを速めることができる。また、カラーインク組成物として使用する場合には、カラーブリードの発生を抑制することもできる。

【0088】本発明のインク組成物は、さらに防腐剤、酸化防止剤、導電率調整剤、pH調整剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、酸素吸収剤などを添加することができる。

【0089】防腐剤・防かび剤の例としては、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム、1,2-ジベンジソチアゾリン-3-オン（ICI社のプロキセルCRL、プロキセルBDN、プロキセルGXL、プロキセルXL-2、プロキセルTN）などが挙げられる。

【0090】さらに、pH調整剤、溶解助剤、または酸化防止剤の例としては、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、プロパノールアミン、モルホリンなどのアミン類およびそれらの変成物、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどの無機塩類、水酸化アンモニウム、四級アンモニウム水酸化物（テトラメチルアンモニウムなど）、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウムなどの炭酸塩類その他燐酸塩など、あるいはN-メチル-2-ピロリドン、尿素、チオ尿素、

テトラメチル尿素などの尿素類、アロハネート、メチルアロハネートなどのアロハネート類、ピウレット、ジメチルピウレット、テトラメチルピウレットなどのピウレット類など、L-アスコルビン酸およびその塩を挙げることができる。

【0091】また、本発明のインク組成物は、酸化防止剤及び紫外線吸収剤を含むことができ、その例としてはチバガイギーのTinuvin 328、900、1130、384、292、123、144、622、770、292、Irgacor 252、153、Irganox 1010、1076、1035、MD1024、ランタニドの酸化物が挙げられる。

【0092】また、本発明のインク組成物は、20℃における表面張力が、20～45 dyn/cmであることが好ましく、25～40 dyn/cmであることがさらに好ましい。

【0093】本発明のインク組成物は、前記の各成分を適当な方法で分散、混合することによって製造することができる。顔料と、水性媒体（水、又は水と水溶性有機溶媒との混合物）と、高分子分散剤又は高分子分散剤と他の分散剤と、を適当な分散機（例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、ローミル、アジテータミル、ヘンシェルミキサー、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、ジェットミル、オングミルなど）で混合し、均一な顔料分散体を調製し、次いで、前記樹脂と湿潤剤と、必要に応じて、糖、pH調整剤、防腐剤、防かび剤等を加えて十分に攪拌した後に、目詰まりの原因となる粗大粒子および異物を除去するためにろ過を行って目的のインク組成物を得る。

【0094】次に、本発明のインク組成物を調製の際に使用されるアルカリ可溶性共重合体とその樹脂の調製例について説明するが、勿論、以下の調製例に限定されるものではない。

【0095】＜樹脂1の調製＞エチルアクリレート55部、メチルアクリレート37部、メタクリル酸6部、分子量調整剤としてチオグリコール酸オクチル3部、ポリビニルアルコール2.5部及びイオン交換水を280部を攪拌混合して、単量体混合物の分散物を調整した。次に、攪拌機付き反応器にイオン交換水130部と過硫酸カリウム2部を仕込み、80℃に昇温し、上記単量体混合物の分散物を4時間かけて連続添加して重合させた。連続添加終了後、80℃で30分間反応を行った。次いで、仕込みのメタクリル酸と当モルの水酸化ナトリウム

に相当する量の 10%水酸化ナトリウム水溶液を反応器に添加し、さらに 80℃で 1 時間熱処理した後に、適量のイオン交換水を加えて固形分濃度 15%の樹脂を得た。該樹脂の酸価は 40、重量平均分子量は 11,000、ガラス転移温度は 25℃であり、pH 9.2、粒径は 50nm 以下、濁度は 30g/l 以下であった。なお、「濁度」は、樹脂固形分濃度が 15%であるサンプルを、日本電色工業社製 WATER-ANALYZER 2000 にて、セル幅 10mm で測定した値である。

【0096】＜樹脂 2 の調製＞チオグリコール酸オクチルを増量添加した以外は、上記樹脂 1 の調製と同様にして樹脂 2 を得た。該樹脂の酸価は 40、重量平均分子量は 8,000、ガラス転移温度は 25℃であり、pH 9.3、粒径は 50nm 以下、濁度は 30g/l 以下であった。

【0097】＜樹脂 3 の調製＞チオグリコール酸オクチ

〔実施例 1〕

着色剤の調製

(着色剤 1 の調製)

C. I. ピグメントレッド 122

スチレン-アクリル酸共重合体 (分散剤樹脂)

C. I. ピグメントレッド 122 と分散剤樹脂とを混合し、分散された顔料の濃度が 10%となるように純水で調整して混合液を得た。この混合液をサンドミル (安川製作所 (株) 製) 中でガラスビーズ (直径 1.7mm、混合液の 1.5 倍量 (重量)) とともに 2 時間分散した。分散後、ガラスビーズを取り除き、次いで以下の各成分を添加した。常温で 20 分攪拌した後、8μm のメンブランフィルターで濾過して着色剤 1 を得た。

【0101】(着色剤 2 の調製) 顔料を C. I. ピグメント・レッド 122 に替えて C. I. ピグメント・イエロー 74 を使用した以外は、着色剤 1 の調製と同様にして、着色剤 2 を得た。

【0102】(着色剤 3 の調製) 顔料を C. I. ピグメント・レッド 122 に替えて C. I. ピグメント・ブルー 15:3 を使用した以外は、着色剤 1 の調製と同様に

インクセット A の調製

マゼンタインク組成物 A

着色剤 1

樹脂 1

グリセリン

トリエチレングリコールモノブチルエーテル

サーフィノール 465

トリエタノールアミン

エチレングリコール

2-ピロリドン

EDTA

超純水

10 重量%

3 重量%

して、着色剤 3 を得た。

【0103】(着色剤 4 の調製) 顔料を C. I. ピグメント・レッド 122 に替えて C. I. ピグメント・レッド 178 を使用した以外は、着色剤 1 の調製と同様にして、着色剤 4 を得た。

【0104】(着色剤 5 の調製) 顔料を C. I. ピグメント・レッド 122 に替えて C. I. ピグメント・パイオレット 23 を使用した以外は、着色剤 1 の調製と同様にして、着色剤 5 を得た。

【0105】(着色剤 6 の調製) 顔料を C. I. ピグメント・レッド 122 に替えてカーボンブラックを使用した以外は、着色剤 1 の調製と同様にして、着色剤 6 を得た。

【0106】

15 重量%

6 重量%

(固形分濃度 0.9 重量%)

15 重量%

8 重量%

0.9 重量%

0.7 重量%

5 重量%

3 重量%

0.05 重量%

残量

【0107】

イエローインク組成物A

着色剤2	30重量%
樹脂1	6重量%
	(固形分濃度0.9重量%)
グリセリン	12重量%
1, 2-ヘキサジオール	5重量%
サーフィノール465	1重量%
トリエタノールアミン	0.7重量%
エチレングリコール	8重量%
2-ピロリドン	4重量%
EDTA	0.05重量%
超純水	残量

【0108】

シアンインク組成物A

着色剤3	15重量%
樹脂1	6重量%
	(固形分濃度0.9重量%)
グリセリン	16重量%
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	5重量%
ポリシロキサン (BYK348 ビックケミージャパン社製)	0.3重量%
トリエタノールアミン	0.7重量%
エチレングリコール	8重量%
HS-500 (林原商事)	5重量%
2-ピロリドン	4重量%
EDTA	0.05重量%
超純水	残量

【0109】

レッドインク組成物A

着色剤4	25重量%
樹脂1	6重量%
	(固形分濃度0.9重量%)
グリセリン	12重量%
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	5重量%
1, 2-ヘキサジオール	5重量%
サーフィノール465	1重量%
トリエタノールアミン	0.7重量%
エチレングリコール	8重量%
ソルビット	5重量%
2-ピロリドン	4重量%
EDTA	0.05重量%
超純水	残量

【0110】

バイオレットインク組成物A

着色剤5	20重量%
樹脂1	6重量%
	(固形分濃度0.9重量%)
グリセリン	16重量%
1, 2-ヘキサジオール	5重量%
サーフィノール465	1重量%
ポリシロキサン (BYK348 ビックケミージャパン社製)	0.3重量%

トリエタノールアミン	0.7重量%
エチレングリコール	8重量%
パニトール	5重量%
EDTA	0.05重量%
超純水	残量

【0111】

ブラックインク組成物A

着色剤6	15重量%
樹脂1	6重量%
(固形分濃度0.9重量%)	
グリセリン	10重量%
ジエチレングリコール	5重量%
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	5重量%
1,2-ヘキサジオール	5重量%
オルフィンSTG	1重量%
ポリシロキサン (BYK348 ビックケミー・ジャパン社製)	0.3重量%
トリエタノールアミン	0.7重量%
エチレングリコール	2重量%
EDTA	0.05重量%
超純水	残量

【0112】【実施例2】

インクセットBの調製

樹脂1に替えて樹脂2を使用した以外はインクセットAの調製と同様にして、インクセットB（マゼンタインク組成物B、イエローインク組成物B、シアンインク組成物B、バイオレットインク組成物B、ブラックインク組成物B）を得た。

【0113】【実施例3】

インクセットCの調製

樹脂1に替えて樹脂3を使用した以外はインクセットAの調製と同様にして、インクセットC（マゼンタインク組成物C、イエローインク組成物C、シアンインク組成物C、レッドインク組成物C、バイオレットインク組成物C、ブラックインク組成物C）を得た。

【0114】【実施例4】

インクセットDの調製

樹脂1に替えて樹脂4を使用した以外はインクセットAの調製と同様にして、インクセットD（マゼンタインク組成物D、イエローインク組成物D、シアンインク組成物D、レッドインク組成物D、バイオレットインク組成物D、ブラックインク組成物D）を得た。

【0115】本発明の実施例の各インク組成物について下記の評価試験を行ない、得られた結果を表1に示す。

【0116】【印刷評価試験】

<定着性の評価>上記インクセットA～Dのインク組成

物を、インクジェット記録装置EM-900C（セイコーエプソン（株）製）に充填し、PM写真用紙（セイコーエプソン（株）製）に、各インク組成物を同印字 duty で印刷した。得られた印刷物を、住友3M社製メンディングテープを貼り、10秒後に剥がして、色材の剥離状態を調べ、以下の判断基準に従って評価した。

判定A：印字直後から色材の剥離が観られない。

判定B：印字3後から色材の剥離が観られない。

判定C：印字3後でも色材の剥離が観られる。

【0117】<保存安定性の評価>上記インクセットA～Dのインク組成物を70℃の環境下に7日間放置し、粘度の状態を調べ、以下の判断基準に従って評価した。

判定A：粘度変化が0.3cps以下である。

判定B：粘度変化が0.5cps以下である。

判定C：粘度変化が0.8cps以下である。

【0118】<光沢性の評価>上記インクセットA～Dのインク組成物を、インクジェット記録装置EM-900Cに充填し、PM写真用紙に各インク組成物を同印字 duty で印刷した。目視でサンプルを観察し、以下の判断基準に従って評価した。

判定A：照明の形状が認識できる。

判定B：照明の形状が認識できない。

【0119】

【表1】

	インクセットA	インクセットB	インクセットC	インクセットD
	YMCRVK	YMCRVK	YMCRVK	YMCRVK
テープ剥離	AAAAAA	AAAAAA	AAAAAA	AAAAAA
保存安定性	AAAAAA	AAAAAA	AAAAAA	AAAAAA
光沢	AAAAAA	AAAAAA	AAAAAA	AAAAAA

【0120】

【発明の効果】本発明は、以上詳記したとおり、顔料を含有する耐光性、耐水性に優れたインクジェット記録用インク組成物において、樹脂、湿潤剤を含有せしめるこ

とにより、吐出安定性、貯蔵安定性を損なうことなく、光沢性、定着性に優れたインク組成物を提供することができ、また、更に浸透剤を含有せしめることにより、速乾性にも優れたインク組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 渡辺 和昭

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72)発明者 竹本 清彦

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC01

2H086 BA01 BA53 BA55 BA59 BA60

4J039 AD09 BA04 BE01 BE02 GA24

THIS PAGE BLANK (USPTO)